

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3246386号

(P3246386)

(45)発行日 平成14年1月15日(2002.1.15)

(24)登録日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

N

C 0 9 K 11/80

CPM

C 0 9 K 11/80

CPM

請求項の数14(全 14 頁)

(21)出願番号

特願平9-69042

(22)出願日

平成9年3月5日(1997.3.5)

(65)公開番号

特開平10-247750

(43)公開日

平成10年9月14日(1998.9.14)

審査請求日

平成10年10月30日(1998.10.30)

(73)特許権者 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者

野口 泰延

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜

化学工業株式会社内

(74)代理人

100074354

弁理士 豊栖 康弘 (外1名)

審査官 杉山 輝和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光ダイオード及び発光ダイオード用の色変換モールド部材

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子からの可視光を色変換させるための蛍光物質が分散された透明樹脂からなるモールド部材であつて、

前記蛍光物質は、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 蛍光物質、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ おいて、Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつBa、Sr、Mg及びZnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする色変換モールド部材。

【請求項2】 窒化物系化合物半導体を発光層に有する

2

半導体発光素子からの可視光を色変換させるための蛍光物質が分散された透明樹脂からなるモールド部材であつて、

前記蛍光物質は、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 蛍光物質、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ おいて、Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつSi、又はBa、Sr、Mg、Ca及びZnからなる群から選択される少なくとも一種とSiを含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする色変換モールド部材。

【請求項3】 前記蛍光物質にTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Euの少なくとも一種が含有された請求項1又は2に記載の

色変換モールド部材。

【請求項4】 前記蛍光物質の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の大きさである請求項1～3のうちの1つに記載の色変換モールド部材。

【請求項5】 窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子と、該半導体発光素子が発光する光によって励起されて補色関係にある光を発光させる蛍光物質が分散された透明樹脂或いは硝子とを有する発光ダイオードであって、

前記蛍光物質は、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ おいて、 Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ Ba 、 Sr 、 Mg 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項6】 窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子と、該半導体発光素子が発光する光によって励起されて補色関係にある光を発光させる蛍光物質が分散された透明樹脂或いは硝子とを有する発光ダイオードであって、

前記蛍光物質は、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ おいて Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ Si 、又は Ba 、 Sr 、 Mg 、 Ca 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種と Si を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項7】 マウント・リードのカップ内に配置され且つ電氣的に接続させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップと電氣的に接続させたインナー・リードと、前記LEDチップが発光した光によって励起され発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、LEDチップ及びマウント・リードとインナー・リードの先端を被覆するモールド部材とを有する発光ダイオードであって、

前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ おいて Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ Ba 、 Sr 、 Mg 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、

前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光に

よって白色系が発光可能なことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項8】 マウント・リードのカップ内に配置され且つ電氣的に接続させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップと電氣的に接続させたインナー・リードと、前記LEDチップが発光した光によって励起され発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、LEDチップ及びマウント・リードとインナー・リードの先端を被覆するモールド部材とを有する発光ダイオードであって、

前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ おいて Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ Si 、又は Ba 、 Sr 、 Mg 、 Ca 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種と Si を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、

前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項9】 筐体内に配置させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップが発光した光によって励起されて発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記LEDチップが配置された筐体内に充填されたモールド部材とを有する発光ダイオードであって、

前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ おいて Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ Ba 、 Sr 、 Mg 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種の元素成分を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、

前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項10】 筐体内に配置させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップが発光した光によって励起されて発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記LEDチップが配置された筐体内に充填されたモールド部材とを有する発光ダイオードであって、

前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ おいて Y の一部を Lu 、 Sc 、 La 、 Gd 、 Sm のいずれかにより置換及び／又は Al の一部を In 、 B 、 Tl 、 Ga のいずれかにより置換した

5

蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ Si、又はBa、Sr、Mg、Ca及びZnからなる群から選択される少なくとも一種とSiを含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項11】 前記蛍光物質の平均粒径が1.0μmから20μmの大きさである請求項5〜10のうちのいずれか1項に記載の発光ダイオード。

【請求項12】 前記蛍光物質にTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Euの少なくとも一種が含有された請求項5〜11のうちのいずれか1項に記載の発光ダイオード。

【請求項13】 前記透明樹脂がエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂からなる群から選択される一種である請求項5〜12のうちのいずれか1項に記載の発光ダイオード。

【請求項14】 前記透明樹脂に拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤からなる群から選択される少なくとも一種が含有された請求項13に記載の発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、光センサー、照光式スイッチ及び各種インジケータなどに利用される発光ダイオード（以下、LEDランプともいう）に係わり、特に半導体発光素子（以下、LEDチップともいう）からの発光を変換して発光させる蛍光物質を有し、高輝度、高均一に発光可能な発光ダイオードとその発光ダイオードに適したモールド部材に関する。

【0002】

【従来技術】発光ダイオードは、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、LEDランプに用いられるLEDチップは、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。初期駆動特性が優れ、振動やON/OFF点灯の繰り返しの強いという特徴を有する。また、使用される発光層の半導体材料、形成条件などによって紫外から赤外まで種々の発光波長を放出させることが可能である。また、優れた単色性のピーク波長を有する。そのため各種インジケータや種々の光源として利用されている。

【0003】しかしながら、発光ダイオードは優れた単色性のピーク波長を有するが故に白色系発光光源などとさせるためには、RGB（赤色、緑色、青色）などが発光可能な各LEDチップをそれぞれ近接して発光させ拡散混色させる必要がある。このような発光ダイオードは、種々の色を自由に発光させることができる。他方、白色系のみを発光させる場合においてもRGBなどのLEDチップをそれぞれ使用せざるを得ない。本出願人は

6

先にLEDチップの発光色を蛍光物質で色変換させた発光ダイオードとして特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報などに記載された発光ダイオードを提案した。このようなLEDチップからの光と、この光によって励起され発光する蛍光物質を利用することによって、1種類のLEDチップのみを用いた場合であっても白色系など種々の発光色をえることができる。

【0004】

【発明が解決する課題】しかしながら、LEDチップ周辺に近接して配置された蛍光物質は、太陽光よりも約30倍から40倍にも及ぶ強照射強度の光線やLEDチップの昇温などに伴う高温、更には直流電界にさらされる。特に、LEDチップを高エネルギーバンドギャップを有する窒化物系化合物半導体を用いた場合などにおいては、LEDチップから発光した光エネルギーが必然的に高くなる。この場合、発光強度を更に高め長期に渡って使用すると、蛍光物質自体が劣化し、発光した光の色調がずれる或いは外部取り出し効率が低下する蛍光物質もある。さらに、LEDランプは、一般的に樹脂モールドに被覆されているものの外部環境からの水分の進入などを完全に防ぐことや製造時に付着した水分を完全に除去することはできない。蛍光物質によっては、このような水分が発光素子からの高エネルギー光や熱によって蛍光物質の劣化を促進する場合もある。そこで、本発明者らは、鋭意研究の結果、窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子を用いる場合、蛍光物質にセリウムで付活したイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質を用いることによって十分な発光輝度を安定して発光することを見出した。本発明は特に、蛍光物質にセリウムで付活したイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質を用いる発光ダイオードにおいて、更なる発光特性の向上を図り、より高輝度、高均一な発光ダイオードを提供することと、発光ダイオード用の色変換モールド部材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々の実験の結果、可視光域における光エネルギーが比較的高い窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子を用いる場合、半導体発光素子からの光によって励起され且つ発光するセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質が、Ba、Sr、Mg、CaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素成分及び／又はSi元素成分を含有すると、より高輝度、高均一なLEDランプが得られることを見出し完成したものである。すなわち、本発明に係る第1の色変換モールド部材は、窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子からの可視光を色変換させるための蛍光物質が分散された透明樹脂からなるモールド部材であって、

前記蛍光物質は、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 蛍光物質、Y

7

3 $\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ おいて、Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつBa、Sr、Mg及びZnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする。また、本発明に係る第2の色変換モールド部材は、窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子からの可視光を色変換させるための蛍光物質が分散された透明樹脂からなるモールド部材であって、前記蛍光物質は、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ おいて、Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつSi、又はBa、Sr、Mg、Ca及びZnからなる群から選択される少なくとも一種とSiを含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする。また、本発明に係る第1と第2の色変換モールド部材は、前記蛍光物質にTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Euの少なくとも一種が含有されていてもよい。また、本発明に係る第1と第2の色変換モールド部材は、前記蛍光物質の平均粒径が1.0 μm から20 μm の大きさであることが好ましい。

【0006】本発明に係る第1の発光ダイオードは、窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子と、該半導体発光素子が発光する光によって励起されて補色関係にある光を発光させる蛍光物質が分散された透明樹脂或いは硝子とを有する発光ダイオードであって、前記蛍光物質は、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ おいて、Yの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつBa、Sr、Mg及びZnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする。また、本発明に係る第2の発光ダイオードは、窒化物系化合物半導体を発光層に有する半導体発光素子と、該半導体発光素子が発光する光によって励起されて補色関係にある光を発光させる蛍光物質が分散された透明樹脂或いは硝子とを有する発光ダイオードであって、前記蛍光物質は、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ おいてYの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつ

8

Si、又はBa、Sr、Mg、Ca及びZnからなる群から選択される少なくとも一種とSiを含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であることを特徴とする。さらに、本発明に係る第3の発光ダイオードは、マウント・リードのカップ内に配置され且つ電氣的に接続させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップと電氣的に接続させたインナー・リードと、前記LEDチップが発光した光によって励起され発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、LEDチップ及びマウント・リードとインナー・リードの先端を被覆するモールド部材とを有する発光ダイオードであって、前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ おいてYの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつBa、Sr、Mg及びZnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする。またさらに、本発明に係る第4の発光ダイオードは、マウント・リードのカップ内に配置され且つ電氣的に接続させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップと電氣的に接続させたインナー・リードと、前記LEDチップが発光した光によって励起され発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、LEDチップ及びマウント・リードとインナー・リードの先端を被覆するモールド部材とを有する発光ダイオードであって、前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ おいてYの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつSi、又はBa、Sr、Mg、Ca及びZnからなる群から選択される少なくとも一種とSiを含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする。また、本発明に係る第5の発光ダイオードは、筐体内に配置させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップが発光した光によって励起されて発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記LEDチップが配置された筐体内に充填されたモールド部材とを有する発光ダイオードであって、前記蛍光物質が $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 蛍光物質、 Y_3

10

20

30

40

50

9

Al₅O₁₂:CeにおいてYの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつBa、Sr、Mg及びZnからなる群から選択される少なくとも一種の元素成分を含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする。また、本発明に係る第6の発光ダイオードは、筐体内に配置させた発光層が窒化物系化合物半導体であるLEDチップと、該LEDチップが発光した光によって励起されて発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を前記LEDチップが配置された筐体内に充填されたモールド部材とを有する発光ダイオードであって、前記蛍光物質がY₃Al₅O₁₂:Ce蛍光物質、Y₃Al₅O₁₂:CeにおいてYの一部をLu、Sc、La、Gd、Smのいずれかにより置換及び／又はAlの一部をIn、B、Tl、Gaのいずれかにより置換した蛍光物質からなる群から選択された1つからなり、かつSi、又はBa、Sr、Mg、Ca及びZnからなる群から選択される少なくとも一種とSiを含むセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質であり、前記LEDチップからの光及び前記蛍光物質からの光によって白色系が発光可能なことを特徴とする。また、本発明に係る第1～第6の発光ダイオードにおいて、前記蛍光物質の平均粒径が1.0μmから20μmの大きさであることが好ましい。また、本発明に係る第1～第6の発光ダイオードにおいて、前記蛍光物質にTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Euの少なくとも一種が含有されていてもよい。また、本発明に係る第1～第6の発光ダイオードにおいて、前記透明樹脂はエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂からなる群から選択される一種で構成することができる。また、本発明に係る第1～第6の発光ダイオードにおいて、前記透明樹脂に拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤からなる群から選択される少なくとも一種を含有させてもよい。

【0007】

【発明の実施の形態】本願発明は、半導体発光素子からの光をセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・酸化物系蛍光物質によって色変換させる発光ダイオードにおいて、イットリウム・アルミニウム酸化物にBa、Sr、Mg、Ca、Znの少なくとも一種及び／又はSiを含有させることにより発光ダイオードの輝度、均一性が向上させるものである。その理由は定かではないが、上記元素成分の少なくとも一種が窒化物系化合物半導体から放出される光に対して反応性の良い蛍光物質の種結晶などとなり、結晶性が著しく向上するためと考えられる。特に、半導体発光素子から放出された光は、

10

蛍光物質によって、吸収、反射や散乱が高密度に生ずるため蛍光物質の結晶性や粒径などが発光ダイオードの発光特性に大きく寄与するものと考えられる。

【0008】具体的な発光ダイオードの一例として、チップタイプLEDを図2に示す。チップタイプLEDの筐体204内にサファイア基板を用いた窒化ガリウム系半導体を発光層に用いた半導体発光素子202(LEDチップ)をAg含有のエポキシ樹脂などを用いて固定させる。また、導電性ワイヤー203として金線を半導体発光素子202(LEDチップ)の各電極と筐体204に設けられた配線にそれぞれ電気的に接続させてある。Mgが含有され且つセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質をシリコン樹脂中に混合分散させたものをLEDチップ、導電性ワイヤーなどを外部応力などから保護するモールド部材兼コーティング部材として均一に硬化させてコーティング部材201を形成する。このような発光ダイオードに配線205を介して電力を供給させることによってLEDチップ202を発光させる。半導体発光素子202(LEDチップ)からの光と、その光によって励起され発光する蛍光物質からの光との混色により白色系などが発光可能な発光ダイオードとすることができる。また、他の具体例として、図3に面状発光タイプの発光ダイオードの概略断面図を示す。図3の発光ダイオードは、フォトルミネッセンス蛍光体をコーティング部材300や導光板308の一方の主面上に設けられた散乱シート301に含有させる。あるいは、バインダー樹脂と共に散乱シート301に塗布してもよい。具体的には、絶縁層及び導電性パターンが形成されたコの字型の金属基板304の内側の底部にLEDチップ302を固定する。LEDチップ302と導電性パターンとの電気的導通をとった後、フォトルミネッセンス蛍光体をエポキシ樹脂と混合攪拌しLEDチップ302が搭載されたコの字型の金属基板304の内側に充填させる。こうしてLEDチップが固定された金属基板304は、アクリル製導光板308の一方の端面にエポキシ樹脂等で固定される。また、導光板308の他方の主面上には、蛍光防止のための白色散乱剤が含有されたフィルム状の反射部材307を配置させ、LEDチップ302が設けられていない他方の端面上にも反射部材307を設ける。すなわち、金属基板304が取り付けられた端面及び散乱シート301が形成された部分を除いて、導光板308を覆うように反射部材307を形成して、発光効率を向上させてある。以上のように構成することにより、図3の発光ダイオードは、例えばLEDのバックライトとして十分な明るさが得られる。またさらに異なる具体例として、図1に示す、インナーリード106及びマウントリード105とを用いたリードタイプのLEDランプ(詳細は、実施例1の説明において記述する。)等もあり、本発明は、上述の図1～図3の発光ダイオードを含む種々の発光ダイ

11

オードに適用することができる。

【0009】以下、本願発明の構成部材について詳述する。

(蛍光物質)

本願発明に用いられる蛍光物質は、窒化物系化合物半導体を発光層とする半導体発光素子から発光された光で励起されて発光できるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質をベースとしたものである。具体的なイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質としては、

$YAlO_3 : Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ (YAG:Ce) や $Y_4Al_2O_9 : Ce$ 、更には、これらの混合物などが挙げられる。イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質に Ba、Sr、Mg、Ca、Zn の少なくとも一種を含有させるためには、これらの元素成分が含有された化合物などを蛍光物質の焼成時に混合させることによって蛍光物質に含有させることができる。具体的には、蛍光物質として、Y、Ce 及び Al の原料としての酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Ce の希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を酢酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これらの原料と Ba、Sr、Mg、Ca、Zn の少なくとも一種を含有する化合物とを適量混合して坩堝に詰め、空気中約 1350~1450°C の温度範囲で 2~5 時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

【0010】本願発明において Ba、Sr、Mg、Ca および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種が結晶性を向上させる元素成分となるが、通常化合物の形態で添加される。この種化合物としては、 BaF_2 、 $BaCl_2$ 、 $BaCO_3$ 、 SrF_2 、 $SrCl_2$ 、 $SrCO_3$ 、 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $MgCO_3$ 、 CaF_2 、 $CaCl_2$ 、 $CaCO_3$ 、 ZnF_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnCO_3$ などが好適に挙げられる。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質に含有される Ba、Sr、Mg、Ca 及び Zn から選択される少なくとも一種の元素は、0.01~10.0% 含有されることが好ましく、0.1~5.0% 含有させることがより好ましい。

【0011】また、蛍光物質の励起スペクトルを窒化物系化合物半導体の発光波長に合わせて調整したり、蛍光物質からの発光スペクトルを所望の発光波長とするためにイットリウムの少なくとも一部を Lu、Sc、La、Gd、Sm に置換することもできる。同様に、アルミニウムの少なくとも一部を In、B、Tl、Ga に置換することもできる。この場合も、上記蛍光物質の原料にこれらの元素成分を含む酸化物などを所望量に応じて混合

10

20

30

40

50

12

させ焼成させることによって得ることができる。ここで、Gd 等が加えられるほど蛍光物質の励起スペクトル及び発光スペクトルが長波長側にずれ、Al 等が加えられるほど、蛍光物質の励起スペクトル及び発光スペクトルが短波長側にずれる傾向にある。なお、励起スペクトルの波長のずれは、発光スペクトルの波長のずれに比べて小さいので発光効率を維持したまま発光色を調整することができる。さらに、所望に応じて付活剤として働く Ce に加え Tb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Eu を含有させることもできる。

【0012】また、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系化合物に Si を含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光物質の粒子を揃えることができる。本願発明においては、Ba、Sr、Mg、Ca および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の添加により結晶性の優れた蛍光物質を形成することを主眼とするが、結晶粒径が大きすぎると半導体発光素子からの光量を増やしても蛍光物質からの光量が増加しにくくバラツキが大きくなる傾向がある。そのため、Ba、Sr、Mg、Ca および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種に代えて Si を添加してもよい。または、それらの 1 種と併用して結晶性の優れた蛍光物質を形成すると同時に、Si を本願発明の蛍光物質に含有させることによって結晶成長を制御し、蛍光物質の粒子を揃えるようにしてもよい。

【0013】本願発明において、Si を含有させるためには、原材料として SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiC などを混合させることによって形成させることができる。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質に含有される Si は、0.001~5.0% 含有されることが好ましく、より好ましくは、0.01~3.0% である。

【0014】本願発明に利用される蛍光物質の平均粒径は、よりすぐれた発光特性とするために 1.0 から 20 μm が好ましく、3.0 から 15.0 μm がより好ましい。

【0015】形成された蛍光物質から放出された光と、窒化物系化合物半導体を発光層に用いた半導体発光素子から発光した光とが補色関係などにある場合、混色を利用して白色系の発光色の表示を行うことができる。この場合、発光ダイオードの外部には、LED チップからの光と蛍光物質からの光とがそれぞれ放出される必要がある。したがって、蛍光物質のバレル層内などに LED チップを閉じこめ、蛍光物質のバレルに LED チップからの光が透過する開口部を 1 乃至 2 以上有する構成や蛍光物質を LED チップからの光が外部に放出される程度の薄膜とした構成の LED ランプとしても良い。また、蛍光物質の粉体を樹脂や硝子中に含有させ LED チップからの光が透過する程度に薄く形成させても良い。蛍光物

13

質と樹脂などとの比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色など任意の色調を提供させることができる。

【0016】さらに、蛍光物質の含有分布は、混色性や耐久性にも影響する。すなわち、蛍光物質が含有されたコーティング部材やモールド部材の表面側からLEDチップに向かって蛍光物質の分布濃度が高い場合は、外部環境からの水分などの影響をより受けにくく水分による劣化を抑制しやすい。他方、蛍光物質の含有分布をLEDチップからモールド部材表面側に向かって分布濃度が

高くなると外部環境からの水分の影響を受けやすいがLEDチップからの発熱、照射強度などの影響がより少なく蛍光物質などの劣化を抑制することができる。このような、蛍光物質の分布は、蛍光物質を含有する部材、形成温度、粘度や蛍光物質の形状、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光物質の分布濃度を、種々選択することができる。

【0017】本願発明の蛍光物質は、特にLEDチップと接する或いは近接して配置され放射照度として (E_e) = $3W \cdot cm^{-2}$ 以上 $10W \cdot cm^{-2}$ 以下においても高効率に十分な耐光性有する発光ダイオードとすることができる。

【0018】本願発明の発光ダイオードにおいてこのような蛍光物質は、組成の異なる2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質を混合させてもよい。これによって、発光色や、励起光が種々選択できるセンサーやRGBの波長成分を有する発光ダイオードとすることができる。

【0019】(半導体発光素子)
本願発明に用いられる半導体発光素子としては、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体を発光層に用いたものが挙げられる。半導体発光素子としては、HDVPE法やMOCVD法等により基板上にInGaNやGaN等の窒化物系化合物半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やPN接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

【0020】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることがより好ましい。また、サファイヤ基板には、単結晶を形成させる場合よりも低温でGaN、AlN等のバッファ層を形成することが好ましい。

14

【0021】なお、窒化物系化合物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくいのでp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりp型化させることが好ましい。

【0022】絶縁性基板を用いた半導体発光素子の場合には、絶縁性基板の一部を除去する、或いは半導体表面側からp型半導体及びn型半導体の露出面をエッチングすることなどによりp型及びn型用の電極面を形成することができる。各半導体の電極面上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。発光面側に設ける電極は、全被覆せずに発光領域を取り囲むようにパターンニングするか、或いは金属薄膜や金属酸化物などの透光性電極を用いることができる。このように形成された半導体発光素子をそのまま利用することもできるし、個々に分割したLEDチップとして使用しても良い。

【0023】個々に分割されたLEDチップとして使用する場合は、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後(ハーフカット)、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライプライン(経線)を例えば基盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにしてLEDチップを形成させることができる。

【0024】本願発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、蛍光物質との補色関係や樹脂劣化等を考慮して発光素子の発光波長は400nm以上530nm以下が好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。LEDチップと蛍光物質との効率をそれぞれより向上させるためには、450nm以上475nm以下がさらに好ましい。

【0025】(導電性ワイヤー)

導電性ワイヤーとしては、半導体発光素子の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが好ましい。熱伝導度としては $0.01cal/cm^2/cm/^\circ C$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5cal/cm^2/cm/^\circ C$ 以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤーの直径は、好ましくは $\Phi 10\mu m$ 以上、 $\Phi 45\mu m$ 以下である。このような導電性ワイヤーとして具体的には、金、銅、白金、ア

15

ルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤーは、各半導体発光素子であるLEDチップの電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどと、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

【0026】(マウント・リード)

マウント・リードとしては、LEDチップを配置させるものであり、ダイボンド機器などで積載するのに十分な大きさがあれば良い。また、LEDチップを複数設置しマウント・リードをLEDチップの共通電極として利用する場合においては、十分な電気伝導性とボンディングワイヤー等との接続性が求められる。また、マウント・リード上のカップ内にLEDチップを配置すると共に蛍光物質を内部に充填させる場合は、近接して配置させた別のLEDランプなどからの光により疑似励起されることを防止することができる。

【0027】LEDチップとマウント・リードのカップとの接着は熱硬化性樹脂などによって行うことができる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウンLEDチップなどによりマウント・リードと接着させると共に電気的に接続させるためにはAgペースト、カーボンペースト、金属バンプ等を用いることができる。さらに、LEDランプの光利用効率を向上させるためにLEDチップが配置されるマウント・リードの表面を鏡面状とし、表面に反射機能を持たせても良い。この場合の表面粗さは、0.1S以上0.8S以下が好ましい。また、マウント・リードの具体的な電気抵抗としては $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\Omega\text{cm}$ 以下である。また、マウント・リード上に複数のLEDチップを積載する場合は、LEDチップからの発熱量が多くなるため熱伝導度がよいことが求められる。具体的には、 $0.01\text{cal}/\text{cm}^2/\text{cm}^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.5\text{cal}/\text{cm}^2/\text{cm}^{\circ}\text{C}$ 以上である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、メタライズパターン付きセラミック等が挙げられる。

【0028】(インナー・リード)

インナー・リードとしては、マウント・リード上に配置されたLEDチップ接続された導電性ワイヤーとの接続を図るものである。マウント・リード上に複数のLEDチップを設けた場合は、各導電性ワイヤー同士が接触しないよう配置できる構成とする必要がある。具体的には、マウント・リードから離れるに従って、インナー・リードのワイヤーボンディングさせる端面の面積を大きくする或は、マウント・リードから離れるに従って、インナー・リードを低くすることなどによってマウント・リードからより離れたインナー・リードと接続させる導電性ワイヤーの接触を防ぐことができる。導電性ワイヤーとの接続端面の粗さは、密着性を考慮して1.6S以上1

16

0S以下が好ましい。インナー・リードの先端部を種々の形状に形成させるためには、あらかじめリードフレームの形状を型枠で決めて打ち抜き形成させてもよく、或いは全てのインナー・リードを形成させた後にインナー・リード上部の一部を削ることによって形成させても良い。さらには、インナー・リードを打ち抜き形成後、端面方向から加圧することにより所望の端面の面積と端面高さを同時に形成させることもできる。

【0029】インナー・リードは、導電性ワイヤーであるボンディングワイヤー等との接続性及び電気伝導性が良いことが求められる。具体的な電気抵抗としては、 $300\mu\Omega\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\Omega\text{cm}$ 以下である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅及び銅、金、銀などをメッキしたアルミニウム、鉄や銅等が挙げられる。

【0030】(コーティング部材)

コーティング部材とは、モールド部材とは別にマウント・リードのカップに設けられるものでありLEDチップの発光を変換する蛍光物質が含有されるものである。コーティング部材の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、蛍光物質と共に拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。半導体発光素子は、単色性のピーク波長であるが、ある程度の波長幅を持つ。そのため主発光ピークが紫外光に近づくにつれ紫外光成分を含む場合もある。LEDランプを構成するコーティング部材やモールド部材が樹脂等で形成されている場合、半導体発光素子からの紫外光成分によって劣化が生じ着色などする場合がある。したがって、主発光ピークが紫外光に近ければ近いほど光安定化剤としての紫外線吸収材を含有させることが望ましい。

【0031】(モールド部材)

モールド部材は、発光ダイオードの使用用途に応じてLEDチップ、導電性ワイヤー、蛍光物質が含有されたコーティング部材などを外部から保護するために所望に応じて設けることができる。本願発明において、蛍光物質を含有させることにより視野角を増やすことができるが、樹脂モールドに拡散剤を含有させることによってLEDチップからの指向性を緩和させ視野角をさらに増やすことができる。更にまた、モールド部材を所望の形状にすることによってLEDチップからの発光を集束させたり拡散させたりするレンズ効果を持たせることができる。従って、モールド部材は複数積層した構造でもよい。具体的には、凸レンズ形状、凹レンズ形状さらには、発光観測面から見て楕円形状やそれらを複数組み合わせた物である。モールド部材の具体的な材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂な

10

20

30

40

50

17

どの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。さらに、拡散剤に加えてモールド部材中にも着色剤、紫外線吸収剤や蛍光物質を含有させることもできる。蛍光物質はモールド部材中に含有させてもそれ以外のコーティング部材などに含有させて用いてもよい。また、コーティング部材を蛍光物質が含有された樹脂、モールド部材を硝子などとした異なる部材を用いて形成させても良い。この場合、より水分などの影響が少ない発光ダイオードとすることができる。また、屈折率を考慮してモールド部材とコーティング部材とを同じ部材を用いて形成させても良い。以下、本願発明の実施例について説明するが、本願発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0032】

【実施例】（実施例1）

実施例1のLEDランプは、図1に示すようにリードタイプのLEDランプであって、発光ピークが460nmの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半導体発光層を有する半導体発光素子102を用いた。半導体発光素子102（以下、LEDチップ102ともいう。）は、洗浄させたサファイア基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg と、を切り替えることによってn型導電性やp型導電性を有する窒化物系化合物半導体を形成させる。半導体発光素子102としては、n型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、p型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、p型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層を形成させた。n型導電性を有するコンタクト層とp型導電性を有するクラッド層との間に厚さ約3nmであり、単一量子井戸構造とされるノンドープ InGaN の活性層を形成した。（なお、サファイア基板上には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、p型導電性を有する半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）

【0033】エッチングによりサファイア基板上のPN各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウエハをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップ102を形成させた。

【0034】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リード105にLEDチップ102をAgが含有されたエポキシ樹脂でダイボンディングした。LEDチップ102の各電極とマウント・リ

10

30

40

50

18

ード105及びインナー・リード106と、をそれぞれ導電性ワイヤー103（金線）でワイヤーボンディングし電気的導通を取った。

【0035】一方、蛍光物質は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を稀酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これに BaF_2 を混合して坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。

【0036】Baが3.1%含有されたセリウム付活のイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質として $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ：Ce蛍光物質を80重量部、シリコン樹脂100重量部をよく混合してスラリーとさせた。このスラリーをLEDチップが配置されたマウント・リード105上のカップ内に注入させた。注入後、蛍光物質が含有された樹脂を130℃1時間で硬化させた。こうしてLEDチップ上に厚さ100μmの蛍光物質が含有されたコーティング部材101が形成された。その後、さらにLEDチップ102や蛍光物質を外部応力、水分及び塵芥などから保護する目的でモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。モールド部材は、砲弾型の型枠の中にコーティング部材102が形成されたリード・フレームを挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、150℃5時間にて硬化させた。

【0037】以上のようにして得られたLEDランプの発光スペクトルを図4に示し、また、該LEDランプに用いたLEDチップからの発光スペクトルを図5に示し、蛍光物質の発光スペクトルと励起スペクトルとを図6に示す。また、こうして得られた白色系が発光可能なLEDランプの100個平均の色度点、演色性指数を測定した。それぞれ、色度点（ $x=0.302$ 、 $y=0.301$ ）、 R_a （演色性指数）=87.5を示した。

【0038】蛍光物質形成時に BaF_2 を含有させない以外は、同様にしてイットリウム・アルミニウム酸化物である $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ：Ceを形成させた。この蛍光物質を用い同様にしてLEDランプを100個形成させた。Ba含有のLEDランプは、含有させなかったLEDランプと比較して平均約18%の輝度が向上していた。また、色度のバラツキも平均約2%以上低減されていた。

【0039】（実施例2）

BaF_2 の代わりに SrCl_2 を用い各原料の混合量を変えた以外実施例1と同様にしてセリウム付活のイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質を形成させた。形成された蛍光物質は、Srが0.1%含有された $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ：Ce蛍光物質である。この蛍光物質を用いて実施例1と同様にLEDランプを100個形成させた。Sr含有のLEDランプは、含有させな

かったLEDランプと比較して平均約15%の輝度の向上があった。また、色度のバラツキも平均約5%以上低減されていた。

【0040】(実施例3)

実施例1の半導体発光素子を発光ピークが450nmの $\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{N}$ に代えた。LEDチップは、洗浄させたサファイア基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TM1（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg と、を切り替えることによってn型導電性やp型導電性を有する窒化物系化合物半導体を形成させる。半導体発光素子としては、n型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層、クラッド層、p型導電性を有するクラッド層、コンタクト層を形成させた。n型導電性を有するクラッド層とp型導電性を有するクラッド層との間にダブルヘテロ接合となるZnドープ InGaIn の活性層を形成した。なお、サファイア基板上には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、p型導電性を有する半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。

【0041】エッチングによりサファイア基板のPN各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウェハースをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップを形成させた。一方、蛍光物質を、Y、Cd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を酢酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これに SiO_2 を混合して坩堝に詰め、空気中1450℃の温度で約3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。

【0042】形成された蛍光物質は、 Si が0.7%含有された $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Al}_2\text{O}_7$: Ceであった。このように形成された蛍光物質を用いて実施例1と同様にしてLEDランプを100個形成させた。蛍光物質形成時に SiO_2 を含有させない以外は実施例1と同様にしてイットリウム・アルミニウム酸化物系である $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_2\text{Al}_2\text{O}_7$: Ceを形成させた。この蛍光物質を用いて同様にしてLEDランプ100個形成させた。 Si 含有のLEDランプは、含有させなかったLEDランプと比較して輝度自体の変化は少なかったが色度のバラツキが平均18%以上低減された。

【0043】(実施例4)

実施例1で形成させたLEDチップをタングステンの導電パターンが形成されたセラミック基板上に配置した。LEDチップの電極と導電パターンとをAgを用いて電気的に接続させた。これをアクリル性導光板の端部に光

学的に接続させた。

【0044】一方、蛍光物質として、Y、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を酢酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム及び酸化ガリウムと混合して混合原料を得る。これに ZnCl_2 を混合して坩堝に詰め、空気中1350℃の温度で約3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。

【0045】形成された蛍光物質は、Znが0.18%含有された $\text{Y}_2(\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})_2\text{O}_7$: Ceであった。この蛍光物質をペット樹脂に混入しシート形状に形成させた。導光板上にシート形状に形成させたものを配置し発光ダイオードを形成させた。これにより、液晶装置のバックライト光源などとして十分な明るさを得られる白色系が発光可能な発光ダイオードとすることができる。

【0046】(実施例5)

実施例5のLEDランプは、図7に示すように、実施例1に類似したリードタイプのLEDランプであって、主発光ピークが430nmのGaIn半導体発光層を有する半導体発光素子702を用いた。実施例5のLEDチップは、導電性を有するSiC（6H-SiC）基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMA（トリメチルアルミニウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物系化合物半導体を形成させた。ドーパントガスとして SiF_4 と Cp_2Mg と、を切り替えることによりn型導電性やp型導電性を有する窒化物系化合物半導体を形成させる。半導体発光素子702としては、n型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層と、p型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層との間に発光層となる窒化ガリウムを形成させた。（なお、SiC基板上には、低温で形成させた窒化ガリウムアルミニウム半導体を形成させバッファ層とさせてある。また、p型導電性を有する半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）SiC基板及び発光層を介してSiC基板と対向する面側の半導体表面上にそれぞれ電極を形成させた。

【0047】銀メッキをした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リード705に半導体発光素子702（LEDチップ705）をAgが含有されたエポキシ樹脂でダイボンディングさせると共に電気的に接続させた。また、LEDチップ705の他方の電極を導電性ワイヤー703（金線）を用いてインナー・リード706とワイヤーボンディングし電気的導通を取った。

【0048】一方、蛍光物質は、Y、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を酢酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミ

ニウムとを混合して混合原料を得る。これに SiO_2 及び CaCl_2 を混合して坩堝に詰め、空气中 1350°C の温度で3時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミル粉碎して、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。

【0049】 Si 及び Ca がそれぞれ 0.83% 、 0.20% 含有させたセリウム付活のイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質として $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$: 蛍光物質を50重量部、エポキシ樹脂80重量部を良く混合してスラリーとした。なお、スラリーには、光安定化剤である紫外線吸収材を混入させた。このスラリーをLEDチップが配置されたマウント・リード上のカップ内に注入させた。注入後 130°C 1時間で硬化させた。こうしてLEDチップ上にコーティング部材が形成される。その後、コーティング部材が形成されたリードフレームの先端を砲弾型の型枠の中に入れ透光性エポキシ樹脂を用いてモールド部材を形成させた。以上のようにして、図7の模式的断面図に示す実施例5のLEDランプが形成される。また、発光スペクトルを図8に示す。

【0050】この蛍光物質を用いて実施例1と同様にLEDランプを100個形成して評価した結果、 Ca 及び Si 含有のLEDランプは、 Ga 及び Si を含有させなかったLEDランプと比較して平均7%の輝度の向上があった。また、色度のバラツキも平均15%以上低減された。なお、 Ca を含有させ Si を含有させなかったLEDランプに比べ輝度は平均10%ほど低下したが、バラツキが平均18%ほど小さくなった。逆に Si を含有させ Ca を含有させなかったLEDランプに比べ輝度は平均14%ほど向上していたが、バラツキが平均約5%ほど大きくなった。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、蛍光物質が Ba 、 Sr 、 Mg 、 Ca および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素成分を含有するので、より高輝度且つ高均一な発光ダイオードなどとしてすることができる。このような発光ダイオードは、LEDディスプレイやLED信号機など種々の分野に有効に利用することができる。

【0052】さらに、蛍光物質が更に Si 元素成分を含有することにより、 Ba 、 Sr 、 Mg 、 Ca および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素成分と相俟って発光ダイオードなどの均一発光性をさらに向上させることができる。

【0053】また、上記蛍光物質は Si 元素成分のみを含有していてもよく、それにより発光ダイオードからの均一発光性を向上させることができる。

【0054】なお、マウント・リードのカップ内に配置され且つ電気的に接続させた発光層が窒化物系化合物半

導体であるLEDチップと、このLEDチップと電気的に接続させたインナー・リードと、LEDチップが発光した光によって励起され発光する蛍光物質を含有する透明樹脂を上述のカップ内に充填させたコーティング部材と、コーティング部材、LEDチップ及びマウント・リードとインナー・リードの先端を被覆するモールド部材とを有する発光ダイオードであって、蛍光物質が Ba 、 Sr 、 Mg 、 Ca および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素成分及び／又は Si 元素成分を有し、且つLEDチップからの光及び蛍光物質からの光によって白色系が発光可能な発光ダイオードとすることで、より小型で高輝度且つ高均一な発光ダイオードとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の発光ダイオードの模式的断面図である。

【図2】本願発明の他の発光ダイオードの模式的断面図である。

【図3】本願発明の別の発光ダイオードの模式的断面図である。

【図4】実施例1の発光ダイオードの発光スペクトルを示すグラフである。

【図5】実施例1の発光ダイオードに用いたLEDチップからの発光スペクトルを示すグラフである。

【図6】(a)は実施例1の発光ダイオードに用いた蛍光物質の励起スペクトルを示すグラフであり、(b)は実施例1の発光ダイオードに用いた蛍光物質の発光スペクトルを示すグラフである。

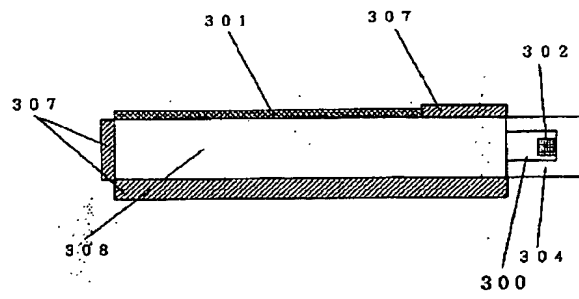
【図7】実施例5の発光ダイオードの模式的断面図である。

【図8】実施例5の発光ダイオードの発光スペクトルを示すグラフである。

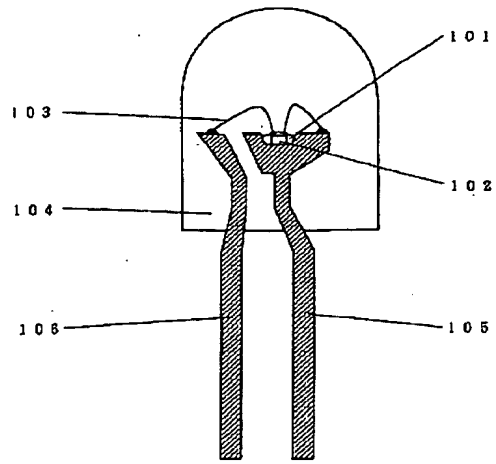
【符号の説明】

101、201、701…特定の元素を有するイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質含有のコーティング部材、
102、202、302、702…半導体発光素子、
103、203、703…導電性ワイヤー、
104、704…モールド部材、
105、705…マウント・リード、
106、706…インナー・リード、
204…管体、
205…管体に設けられた配線、
301…特定の元素を有するイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質含有の色変換部、
307…反射部材、
308…導光板

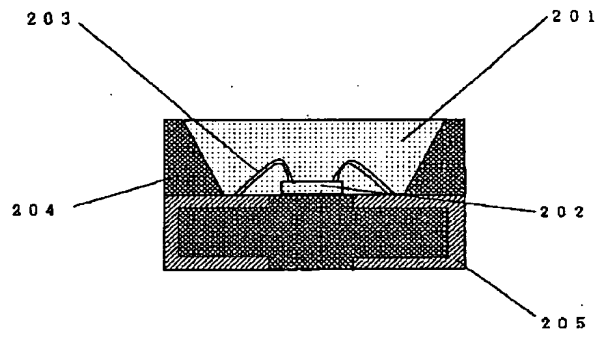
【図3】



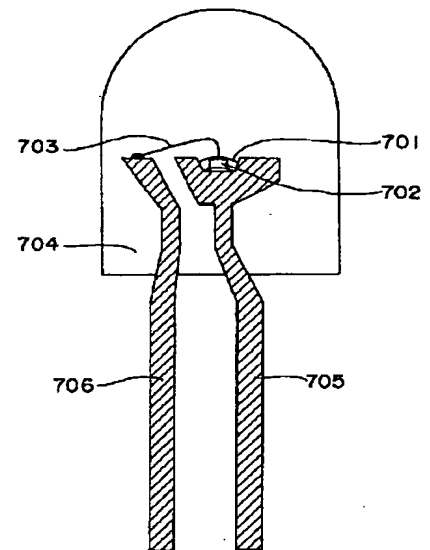
【図1】



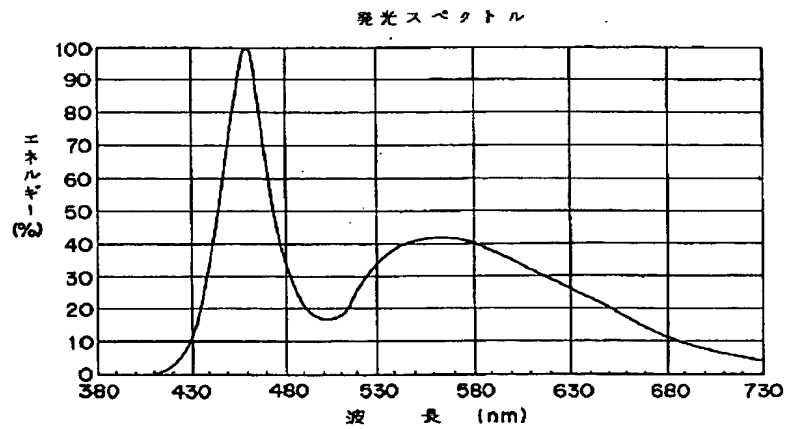
【図2】



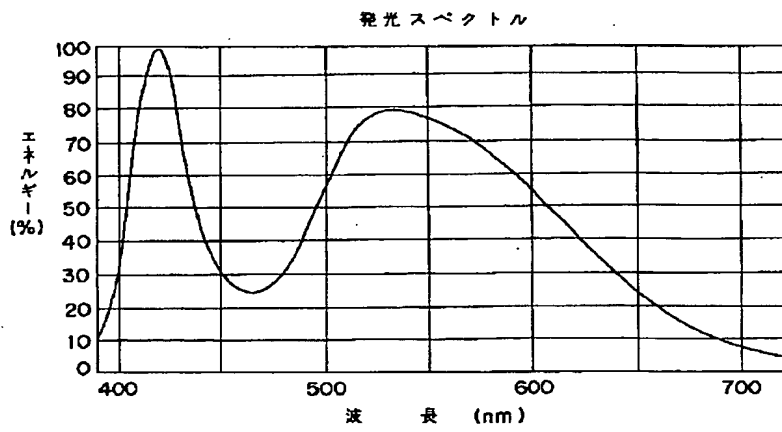
【図7】



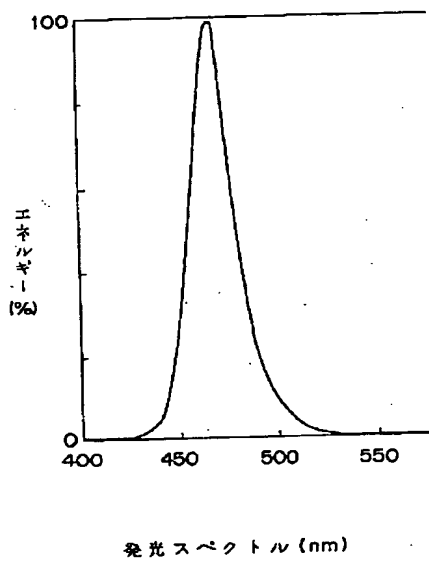
【図4】



【図8】

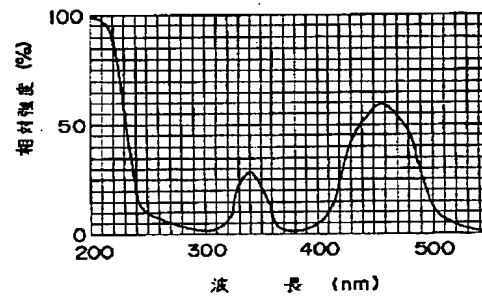


【図5】

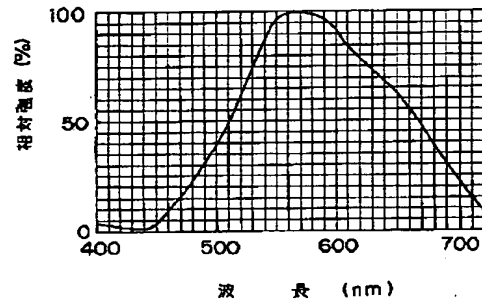


【図6】

(a) 励起スペクトル



(b) 発光スペクトル



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭50-43913 (JP, A)
特開 昭62-277488 (JP, A)
特開 平5-152609 (JP, A)
特開 平7-99345 (JP, A)
特公 昭49-1221 (JP, B1)
J. Phys. : Condens.
s. Matter Vol. 8, No.
19, p. 3505-3
Journal of Applied
Physics Vol. 71, N
o. 3, p. 1209-1

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01L 33/00

C09K 11/80